

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004304915  
WPI Acc No: 1985-131793/\*198522\*  
XRAM Acc No: C85-057415  
XRPX Acc No: N85-099091

**Magnetic developer - is made by mixing finely powdered titanium oxide mixed crystals with magnetic powder and binder**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001  
Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 60069660 | A    | 19850420 | JP 83178584 | A    | 19830927 | 198522 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 83178584 A 19830927

Patent Details:

| Patent No   | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|-----|----|----------|--------------|
| JP 60069660 | A    |     | 4  |          |              |

Abstract (Basic): JP 60069660 A

The magnetic developer is obtd. by mixing the fine powder of the mixed crystal member of Ti6011-Ti7013, or TiO, into the toner composed of the binder and the magnetic powder.

In an embodiment Ti6011-Ti7013 mixed crystal or TiO fine powder is not added to the toner binder, but is externally added to the toner, and a suitable ratio of the fine powder is 0.1-10 wt.% to the toner.

USE/ADVANTAGE - The environmental stability of the developer is significantly improved, i.e. the unevenness of the image density is hardly found at low humidity, and Dmax is not lowered at the high humidity. The pressure fixing properties can be improved because the content of the magnetic powder can be reduced.

0/0

Title Terms: MAGNETIC; DEVELOP; MADE; MIX; FINE; POWDER; TITANIUM; OXIDE; MIX; CRYSTAL; MAGNETIC; POWDER; BIND

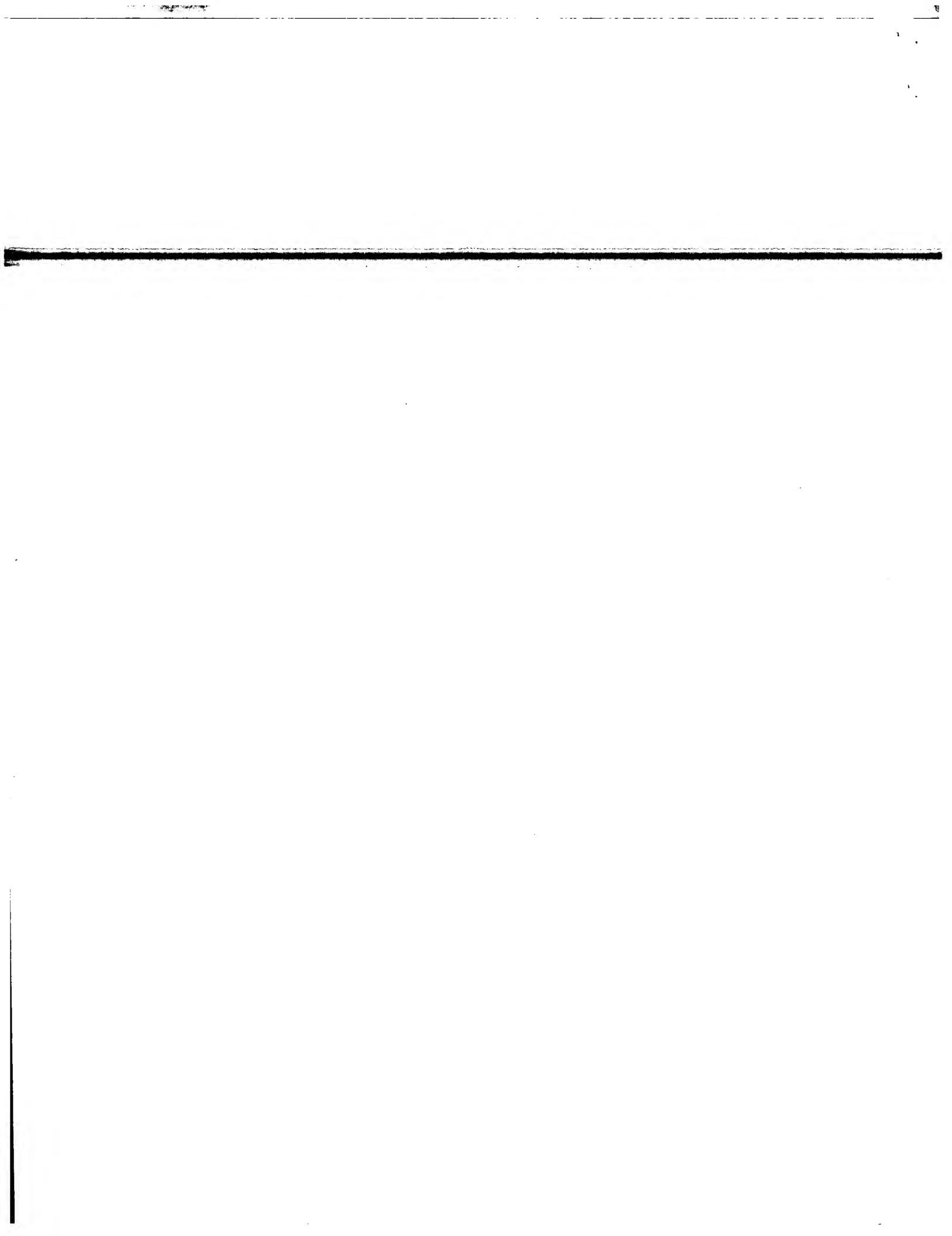
Derwent Class: G08; P84

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05

Derwent Registry Numbers: 1966-U



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-69660

⑫ Int.Cl.

G 03 G 9/08

識別記号

101

厅内整理番号

7265-2H

⑬ 公開 昭和60年(1985)4月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 磁性現像剤

⑮ 特願 昭58-178584

⑯ 出願 昭58(1983)9月27日

⑰ 発明者 長谷川 哲男 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑱ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
⑲ 代理人 弁理士 谷山 雄輝 外3名

明細書

1. 発明の名称

磁性現像剤

2. 特許請求の範囲

バインダー及び磁性粉よりなるトナーに、  
Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub>-Ti<sub>7</sub>O<sub>13</sub>の化合物、TiOよりなるいずれかの微粉末を外添複合したことを特徴とする磁性現像剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真法或いは熱転写印刷法などにおいて、電気的現像または磁気的現像を現像するのに用いられる磁性トナーに関するものである。

従来、電子写真法としては米国特許第2297691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く、多数の方が知られているが、一般には光導電性物質を利用して、様々な手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力或いは溶剤蒸気などによ

り定着し被写物を得るものである。

また、電気的潜像をトナーを用いて可視化する方法も知られている。例えば米国特許第2874063号明細書に記載されている磁気アラシ法、同2618552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同2221776号明細書に記載されている粉末雲法及びファーブラシ現像法、液体現像法等多数の現像法が知られている。これらの現像法等に用いられるトナーとしては、従来、天然或いは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた樹粉末が使用されている。更に、既存物質を種々の目的で添加した現像樹粉末を使用することも知られている。

現像されたトナー画像は、必要に応じて紙などの転写材に転写され定着される。

トナー画像の定着方法としては、トナーをヒーター或いは熱ローラー等により加熱熔融して支持体に融着固定させる方法、有機溶剤によりトナーのバインダー樹脂を軟化或いは溶解し支持体に溶解する方法、加圧によりトナーを支持体に定着す

特開昭60-69660(2)

る方法等が知られている。

トナーは大々の定着法に適するように材料を選択され、特定の定着法に使用されるトナーは他の定着法に使用できないのが一般的である。特に、従来広く行なわれているヒーターによる熱融着定着法に用いるトナーを熱ローラー一定着法、溶剤定着法、圧力定着法などに転用することはほとんど不可能である。従って、大々の定着法に適したトナーが研究開発されている。

トナーを加圧により定着する方法は米国特許第3269626号明細書などに記載されており、省エネルギー、無公害、複写機の電源を入れれば待時間なしで複写が行えること、コピーの抜け飛げの危険もないこと、高速定着が可能であること及び定着装置が簡単であることなど利点が多い。

しかし、トナーの定着性、加圧ローラーへのオフセット現象など問題点もあり、加圧定着性の改善の為に種々の研究開発が行われている。例えば特公昭44-9880号公報には脂肪族成分と熱可塑性樹脂を含む圧力定着トナーが記載されており、

特開昭48-75032号などには核に軟質物質を含んだカプセル型の圧力定着トナーが記載されており、また特開昭48-75033号には粘り強い前体と軟質重合体のブロック共重合体を用いた圧力定着トナーが記載されている。

しかし、製造が容易であり、加圧定着性能が充分であり、加圧ローラーへのオフセット現象を起こさず、繰り返し使用に対して現像性能、定着性能が安定しており、キャリヤー、金属スリープ、感光体表面への遮蔽を起こさず、保存中に模様、ケーリ化しない保存安定性の良好である実用的な圧力定着トナーは得られていない。

更に最近では本出願人が提案した特開昭54-42141及び特開昭55-18656の如くトナー中に磁性微粒子を含有せしめてキャリヤー粒子を用いない一成分系現像剤で静電潜像を現像する方法が行われているが、この場合にはトナー結着樹脂は磁性微粒子との分散性、密着性及びトナーの耐衝撃性、流動性などが要求される。また、この一成分系現像剤と現像スリープローラーとの摩擦帶

によって現像するときに、衝撃あるいは経時的使用等により脆性物質が分離し、トリガ作用でスリープローラーに付着して蓄積されて著しく耐久性に劣るなど、一成分現像剤も多くの問題点を残している。

本発明は以上の如き要望を有利に解消したものであり、本発明の特徴はペインダー及び磁性粉よりなるトナーにTi<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Ti<sub>7</sub>O<sub>13</sub>の混晶、TiOよりなるいずれかの試粉末を外添混合したことを特徴とする磁性現像剤に関するものであり、特に前述の如き欠点を皆無にすることができる更に圧力定着性の向上、環境安定性の向上等に有効な磁性現像剤に関するものである。

圧力定着性の向上については磁性トナーは通常ペインダーに磁性粉が含有されており、この磁性粉の含有量が圧力定着性に大きく影響するものである。即ち磁性粉含有量が多いと、トリガが発生せず特開昭55-18656の如き現像方法では現像が不可になり、また定着性が極めて不良であるために磁性粉含有量は最少必要量に抑えることは必

須である。しかし作ら少量化すると画像に“模様ムラ”が生じる結果となる。これは現像スリープ上に形成するトナーの塗布膜厚が乱れるためである。

即ち磁性粉含有量が極めて少ないとスリープには、極めてトリガの高いトナーが吸引されもはや磁場によるスリープ上の搬送力が失なわれるためである。本発明はこのように磁性粉含有量が少ない場合でも（苦い換えるならば圧力定着性が良好である）画像の模様ムラを生じない効果を及ぼすものとして、Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Ti<sub>7</sub>O<sub>13</sub>の混晶、TiOよりなるいずれかの試粉末を見い出したものである。

また同時に環境安定性の向上が挙げられる。前述の如きスリープとの摩擦によるトナーは通常低湿度気ではトリガ量は高く高湿度高気では低い。従って低温では動摩擦係数( $D_{max}$ と略する)が高いがトリガが高いため画像の“模様ムラ”が生じ、逆に高湿度高気では $D_{max}$ の低下をもたらすものである。

本発明の磁性現像剤は、このような欠点を皆無

混合ではかえって圧力足着性の向上を阻害するものである。

$Ti_{6}O_{11}-Ti_7O_{13}$  の混晶体及び  $TiO$  のいずれかの微粉末の外添比についてはトナー 100 重量部に対して 0.1 ~ 1.0 重量部が適当で好ましく更に 0.3 ~ 5 部が好ましい。0.1 部以下では画像の“模擬ムラ”が発生し、1.0 部以上では圧力足着性の向上が阻害されるばかりではなく、高湿における  $D_{max}$  低下をもたらす傾向が強くなる。

次に本発明の磁性現像剤について説明する。ペインダーとしては例えばワックス、脂肪酸塗、ポリエチレン、ポリプロピレン非燃化樹脂、アイオノマー樹脂、テルペン樹脂、ロジン、フェノール電性テルペン樹脂、ポリアミド、ポリエスチル、低分子ポリステレン、マレイン酸性フェノール樹脂、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸樹脂、ポリビニルピロイドン、塩素化パラフィン、石油樹脂、ベンタエリスリトル樹脂等单独又は混合して用いられる。また磁性粉はマグネタイト、 $Zn$  フェライト、 $Co$  マグネタイト等の金属酸化物

にすることができるものであり、即ち本発明にて外添混合する  $Ti_{6}O_{11}-Ti_7O_{13}$  の混晶体及び  $TiO$  の微粉末はトリクロロコントロール剤として動きあらゆる雰囲気の環境で安定化しているものと推察される。

従って外添混合する  $Ti_{6}O_{11}-Ti_7O_{13}$  の混晶体及び  $TiO$  の微粉末の効果として

1. 境界安定性が向上され、低湿による画像の“模擬ムラ”を生じない、且つ高湿においても  $D_{max}$  の低下がない事が挙げられる。
2. 磁性粉の含有量を少なくできるため圧力足着性が向上する。

また本発明の特徴である磁性現像剤はトナーと  $Ti_{6}O_{11}-Ti_7O_{13}$  の混晶体及び  $TiO$  のいずれかの微粉末を外添混合するところにある。

$Ti_{6}O_{11}-Ti_7O_{13}$  の混晶体、及び  $TiO$  のいずれかの微粉末はトナー-ペインダーの中に添加した（換算すると、内添する）場合本発明の特徴が充分に發揮できない。何故ならば外添混合は内添混合に比べ少量で充分な効果が発揮できるからであり内添

等従来より磁性材料として知られているものが用いられ、更に従来よりトナーに用いられている公知の染料顔料抑制剤を過量添加してもよい。この磁性粉含有量はペインダー 100 重量部に対して、好ましくは 2.0 ~ 6.0 重量部が適当であり、4.0 ~ 6.0 重量部が更に好ましい。トナー化した後本発明の特徴である  $Ti_{6}O_{11}-Ti_7O_{13}$  の混晶体、 $TiO$  よりなるいずれかの微粉末を外添する外に必要に応じてコロイダルシリカ、酸化セリウム等流動性向上剤、研磨剤を適量混合してもよい。以下実施例により具体的に述べる。

#### 実施例 1

{ ポリエチレンワックス(ヘキスト社製商品名 PE130) 100 重量部  
磁性粉マグネタイト 50 重量部

上記の配合物を 1.5 ℃ に加熱されたロールミルを用いて 1.0 分間混練し冷却後ショットミルを用いて粉碎した後 5 ~ 2.5 ℳ に分级してトナーを得た。次にこのトナー 100 重量部に対して、破水性コロイダルシリカ(日本アエロジル(株)商品名 R-972) 0.6 重量部、 $Ti_{6}O_{11}-Ti_7O_{13}$  の混晶体微

粉末(三資金属製商品名 P-25) 1.2 重量部をコヒーミル(柴田理化製小型粉碎機)を用いて 3.0 秒間混合し現像剤を得た。次に電子顕微鏡(キャノン製 NP-120)に入れて境界試験を行なった。1.5 ℃ 1.0 ℳ 及び 3.5 ℃ 8.5 ℳ RH の雰囲気で  $D_{max}$  低下は認められず画像に“模擬のムラ”も生じなかつた。

比較例として実施例 1 の  $Ti_{6}O_{11}-Ti_7O_{13}$  の混晶体の微粉末を外添しない磁性現像剤を用いて実施例 1 と同様境界試験を行なったところ 1.5 ℃ 1.0 ℳ 及び 3.5 ℃ 8.5 ℳ RH の雰囲気で  $D_{max}$  の低下及び画像の“模擬ムラ”的な生じた。

#### 実施例 2

実施例 1 の  $Ti_{6}O_{11}-Ti_7O_{13}$  の混晶体微粉末を  $TiO$ (三資金属製商品名 TCA-123) 破碎粉 0.8 ℳ に変える以外実施例 1 と同様に処理を施した。この磁性現像剤を実施例 1 と同様境界試験を行なったところ 1.5 ℃ 1.0 ℳ 及び 3.5 ℃ 8.5 ℳ RH の雰囲気で  $D_{max}$  の低下及び画像の“模擬ムラ”的な生じた。

### 実施例 3

実施例 1 の  $Ti_6O_{11}-Ti_7O_{15}$  混晶体微粉末を  $TiO_2$  系（三菱金精製商品名 P-25）1.0 部に変える以外実施例 1 と同様に処理を施した。この磁性現象剤を実施例 1 と同様環境試験を行なったところ  $15^{\circ}C-10^{\circ}C$  及び  $35^{\circ}C-85^{\circ}C R H$  の等温気で  $D_{max}$  の低下及び顔料の濃度ムラの発生が認められなかつた。

### 実施例 4

|   |       |
|---|-------|
| ステレン-メタクリル酸ブチル-無水マレイン樹脂 100重量部<br>(星光化学商品名ハイロス C-700) |       |
| マグネットイト   | 50重量部 |
| 荷電抑制剤   | 2重量部  |

上記の混合物を  $160^{\circ}C$  に加熱されたロールミルを用いて 10 分間混練し冷却後ジェットミルを用いて粉碎した後  $5 \sim 25 \mu$  に分散しトナーを得た。次にこのトナー 100 重量部に対して疎水性コロイダルシリカ（日本エロジル社商品名 R-972）0.3 重量部  $Ti_6O_{11}-Ti_7O_{15}$  混晶体微粉末 2 重量部をコ-ヒーミルを用いて 30 秒間混合して

特開昭60-69660(4)  
現像剤を得た。次に電子複写機（キャノン製 NP-200J）に入れて環境試験を行なつた。 $15^{\circ}C-10^{\circ}C$  及び  $35^{\circ}C-85^{\circ}C R H$  の等温気で  $D_{max}$  の低下は認められず画像に“濃度のムラ”も生じなかつた。

比較例として実施例 4 の  $Ti_6O_{11}-Ti_7O_{15}$  の混晶体微粉末を外添しあい磁性現象剤を用いて実施例 4 と同様環境試験を行なつたところ  $15^{\circ}C-10^{\circ}C$  で画像に“濃度のムラ”を生じた。

代理人 谷山商店

本多小平

岸田正行

新井興治